

对二氯苯生产中的多氯联苯副产物排放与生成机制研究

李素梅¹, 朱琦², 刘平³, 尚屹², 田亚静², 姚薇², 朱维耀^{1*}

(1. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中华人民共和国环境保护部, 北京 100035; 3. 江苏扬农化工集团有限公司, 扬州 225009)

摘要: 对国内某化工企业一系列对二氯苯样品和日本某企业对二氯苯样品的 PCBs 副产物的含量和生成机制进行了研究. 在该企业对二氯苯样品检测到了 62~781 ng/g 的 PCBs, WHO-TEQ 最高达到了 0.24 pg/g, 在日本样品中 PCBs 总量也达到了 881 ng/g, 说明 PCBs 副产物在对二氯苯生产中是一个比较普遍的现象. 在对二氯苯样品中, PCB31 是主要的 PCBs 单体, 最高占到了 PCBs 总量的 98.5%. 对二氯苯样品中都是 TrCBs 含量最高, 其次是 TeCBs 和 DiCBs 以及 PeCBs; 而氯苯样品中则是 MoCBs 含量最高, 占到了 PCBs 总量的 73.5%. 本研究还对各主要 PCBs 化合物的生成机制进行了探索, 发现多氯苯缩合生成 PCBs 的过程受到多氯苯的浓度和氯对苯环的定位影响, 并得到了试验的证实.

关键词: 对二氯苯; 多氯联苯; 副产物; 持久性有机污染物

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2093-06

Formation Mechanism of by-Product PCBs in the *p*-DCB Production

LI Su-mei¹, ZHU Qi², LIU Ping³, SHANG Yi², TIAN Ya-jing², YAO Wei², ZHU Wei-yao¹

(1. Civil & Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100035, China; 3. Jiangsu Yangnong Chemical Group Co. Ltd., Yangzhou 225009, China)

Abstract: A typical *p*-DCB production process was selected in this study. A series of *p*-DCB product samples, 1 Japanese sample and 1 chlorobenzene sample were collected and analyzed for by-product polychlorinated biphenyls (PCBs). It is a common phenomenon that by-product PCBs exists in the *p*-DCB production process. The PCBs levels in the *p*-DCB samples were 62-781 ng/g and the highest WHO-TEQ in the process was 0.24 ng/g, while the PCBs level in the Japanese sample reached 881 ng/g. PCB31 was the dominate PCB congener in all the *p*-DCB samples with the maximum 98.5% of the total PCBs. Maximum content of PCBs was TrCBs in the *p*-DCB samples with the next TeCBs, DiCBs and PeCBs, while MoCBs were the highest in the chlorobenzene sample. Furthermore, a formation mechanism of PCBs in the production process was proposed and proved by the analysis result. It suggested that the formation of PCBs from the condensation of polychlorobenzenes had a relation with the concentration of polychlorobenzenes and the chlorine position in the benzene ring.

Key words: *p*-DCB; PCBs; by-product; POPs

对二氯苯(1,4-dichlorobenzene, *p*-DCB)是一种重要的有机氯化工产品,常温下为无色或白色晶体,在常温下易升华,有特殊芳香气味.近 30 年以来,对二氯苯在医药、农药、工程塑料、染料、催化剂等方面具有广泛的应用^[1],在日常生活中也经常作为卫生球和除臭剂使用^[2].目前我国对二氯苯的总生产能力每年约为 3×10^4 t,产量每年约为 2.2×10^4 t,主要生产厂家有江苏扬农化工集团公司、山东大成,农药股份有限公司、锦化化工有限公司、南通农药厂和北京大兴精细化工厂等^[3].

对二氯苯通常是以苯为原料,氯化反应首先生成一氯苯及部分二氯苯异构体,继续氯化可增加二氯苯异构体含量,同时产生少量多氯苯(三、四、五、六氯苯),除了六氯苯,其它氯苯都可以被继续氯化,

因此氯化产物总是氯苯类化合物的混合物.由苯制二氯苯产率可高达 87%~94%,采用不同的催化剂,对二氯苯和邻二氯苯的比例(对邻比)差别很大.美国道虎克公司采用单一催化剂,产品对邻比在 1.4~5 之间,英国 ICI 公司采用氯磺酸和碘作为催化剂,对邻比可达到 8.由于对二氯苯和邻二氯苯的是同分异构体,沸点十分接近,给常规精馏带来了很大困难,物料在高温下也容易分解,因此广泛采用结晶法^[4].

多氯联苯(PCBs)是一类似于二 英的难降解的

收稿日期: 2008-08-06; 修订日期: 2008-10-07

基金项目: 环保公益性行业科研专项项目

作者简介: 李素梅(1983~),女,硕士研究生,主要研究方向为 POPs 削减技术, E-mail: lisu0802@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: weiyao@sina.com

有机污染物之一,PCBs 以痕量的形式广泛存在于水、土壤、沉积物以及动物和人体组织中。PCBs 在环境介质中具有持续性长、难降解、毒性大等特点,其潜在的致癌、致畸、致突变效应以及对生物内分泌系统、生殖系统和神经系统产生的强烈干扰和破坏作用已引起了人们的广泛关注。

PCBs 是以联苯为原料在路易斯催化剂(如氯化铁等)作用下氯化生成的^[5]。20 世纪 30~70 年代在美国的电气设备和其他行业有着广泛的应用,60~70 年代开始发现其在环境中存在对人体和野生动植物的毒性^[6],近年来更是发现其对生态系统和人体健康有着很大的危险^[7,8]。不过,除个别地区如变压器电容器拆解区外,PCBs 浓度在中国全国范围的环境介质中含量相对较低^[9]。

尽管 PCBs 的生产已经停止,但是作为副产物,如同二噁英类一样,广泛存在于燃烧和各种工业生产中^[10~12]。在生活垃圾焚烧过程中,PCBs 毒性当量已经达到了总二噁英类毒性当量的 10%^[13]。土耳其学者研究发现在石油化工生产中 PCBs 副产物的排放已经对周围的环境造成了污染^[14,15]。

对二氯苯在生产过程中可能通过缩合等反应生成 PCBs。有研究表明,在酸性条件下(HCl)高温热解氯苯可以生成 PCBs^[16]。Liu 等^[17]在某对二氯苯生产线检测到了高达 1 797 ng/g 的 PCBs,并对其生成机制进行了初步探讨。然而目前为止对于对二氯苯生产过程 PCBs 的生成机制还不够清楚,本研究将在前人基础上,通过对某企业对二氯苯样品的长期监测,对 PCBs 副产物的生成情况进行深入探讨,结果将对对二氯苯生产过程中 PCBs 副产物的控制有重要的参考意义。

1 材料与方法

1.1 采样

样品采集自某企业的对二氯苯生产线,生产工艺如图 1 所示。

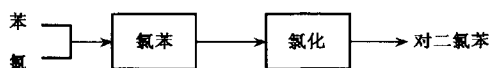


图 1 对二氯苯产品生产工艺

Fig.1 Production process of p-DCB

根据企业的生产情况,采集了 2008 年多个批号的对二氯苯样品。其中国产 2 号样品采自 3 月,国产 1 号、5 号和 6 号样品采自 6 月,国产 3 号和 4 号样品采自 7 月,同时作为对比还采集了一家日本企业

3 月生产的对二氯苯样品(日本 1 号)。此外 6 月份还采集了 1 个氯苯样品,所有样品纯度均在 95% 以上。

1.2 仪器与试剂

仪器: Agilent 6890 HRGC/Micromass Autospec HRMS。

化学试剂: 甲苯、二氯甲烷、正己烷为农残级试剂,美国 Fisher 公司产品;无水硫酸钠, A.R., 北京化工厂;碱性氧化铝,上海五四化学试剂厂;高纯氮气,北京市海淀科学气体厂;¹³C 标记 PCBs 标样来自美国 Cambridge 同位素实验室。

1.3 分析方法

称取样品 0.1 g, 用约 2 mL 正己烷溶解后,加入 1 ng ¹³C 同位素标记的 PCBs 内标(1668A LCS, 含有 PCB77、PCB 81、PCB 105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169 和 PCB189)。样品采用碱性氧化铝柱净化。将 8 g 碱性氧化铝加入层析柱(25 cm × 1.0 cm, i.d.)中,上层放入高约 2 cm 无水硫酸钠。将用正己烷溶解的样品移至层析柱顶部,先用 30 mL 正己烷淋洗氯苯组分,再用 100 mL 5% (体积分数)的二氯甲烷/正己烷淋洗 PCBs 组分,收集淋洗液,在高纯氮气保护下浓缩至近干,加入 10 μL 壬烷和 1 ng ¹³C 同位素标记的 PCBs 回收标(1668A IS, 含有 PCB9、PCB52、PCB101、PCB138 和 PCB194),作为回收率标准物。

2 结果与分析

2.1 Dioxin-like PCBs 分析结果

在 PCB 单体中,有 4 种非邻位(non-ortho) PCBs (PCB77、PCB81、PCB126 和 PCB169)和 8 种单邻位(mono-ortho) PCBs (PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB156、PCB157、PCB167 和 PCB189)毒性较高,具有和 PCDD/Fs 类似的毒性,被称为 Dioxin-like PCBs。各个样品中 Dioxin-like PCBs 的含量如表 1 所示。除了 PCB169、PCB189 外,其它 10 种 Dioxin-like PCBs 都被检测到,其中 PCB105 和 PCB118 含量较高。对二氯苯样品中 WHO-TEQ 值最高达到了 0.24 pg·g⁻¹。

2.2 指示性和其它 PCBs 单体分析结果

PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180、PCB209 作为 PCBs 污染状况的指示性单体(indicator PCBs),可以进行 PCBs 的替代性检测^[18]。本研究对这 7 种指示性 PCBs 进行了检测。另外在样品中还检测到了比较高浓度的 PCB19 和 PCB31,结果见表 2。

表 1 样品中 Dioxin-like PCBs 的含量¹⁾/pg·g⁻¹
Table 1 Contents of Dioxin-like PCBs in the samples/pg·g⁻¹

PCBs	国产 1 号	国产 2 号	国产 3 号	国产 4 号	国产 5 号	国产 6 号	日本 1 号	氯苯
PCB77	15.5	10.3	ND	10.6	5.8	3.5	4.4	3
PCB81	2	ND	ND	ND	ND	ND	1.6	4.7
PCB105	52.6	7.3	35.4	33.5	7.1	7.8	7.6	4.7
PCB114	5.7	3.2	4.6	ND	ND	ND	ND	2.5
PCB118	130.9	19.5	93.5	92.8	23	14.4	11.8	8.8
PCB123	14.1	3.7	13.1	8	ND	ND	0.8	0.8
PCB126	1.2	ND	1.5	2.3	ND	ND	ND	ND
PCB156	18.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.2
PCB157	4.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB167	7.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5
WHO-TEQ	0.16	0.005 7	0.17	0.24	0.003 6	0.002 6	0.002 6	0.004 1

1)ND 表示 < 2 ng·g⁻¹,下同

表 2 样品中指示性 PCBs 及其它 PCBs 单体的含量/pg·g⁻¹
Table 2 Indicator PCBs and other PCBs congeners in the samples /pg·g⁻¹

PCBs	国产 1 号	国产 2 号	国产 3 号	国产 4 号	国产 5 号	国产 6 号	日本 1 号	氯苯
PCB52	343.4	4 006.2	1 087	578.3	1 610.9	1 590.9	2 212.3	83.4
PCB101	162.3	42.6	104.8	107.8	36.7	32.3	24.7	22.2
PCB138	210.4	17.7	173.2	257.7	20.8	23.8	27.2	5.7
PCB153	214.7	56.9	171.3	253.5	16.6	19.3	24.9	8.1
PCB180	380.4	ND	25.6	25	ND	48.1	5.2	21.8
PCB19	26.4	550.3	19.2	5.5	26.2	23.4	63.3	14.6
PCB31	52 187	60 596	116 281	176 546	756 155	768 419	867 809	1 408

除 PCB28 和 PCB209 外,其他 5 种指示性 PCBs 单体都被检测到.样品中 PCB31 和 PCB52 的含量较高,特别是 PCB31 远比其它 PCB 单体高,在对二氯苯样品中,PCB31 最高占了 95% 以上,最低也有 93%.氯苯样品由于氯化程度较低,PCB31 含量占 PCBs 总量比例较小,为 88.5%.

2.3 PCBs 总量分析结果

对各样品的 PCBs 总量进行了分析,结果见图 2.从中可以看出,由于国产 1~6 号的主要成分都是对二氯苯,其中 PCBs 副产物的各氯取代分布比较相似.都是 TrCBs 含量最高,TrCBs 占 PCBs 的总量最少在国产 2 号样品内为 72.7%,在国产 3~6 号内都超过了 96%,最高在国产 6 号内达到了 99.3%.其次是 TeCBs 和 DiCBs 以及 PeCBs.而 PCBs 副产物在氯苯样品中则是 MoCBs 含量最高,占到了 PCBs 总量的 73.5%,各氯总量随氯取代数量的增加呈现快速减少的趋势.

PCBs 副产物最低为国产 1 号样品,PCBs 总量为 64 ng·g⁻¹. 国产 1~6 号虽然为同一条生产线的样品,但由于采集自不同批号,PCBs 副产物也有较大的波动,波动范围从 62~781 ng·g⁻¹,说明 PCBs 副产物的含量受生产条件的影响变化很大,并有可能

通过一定的措施减少.

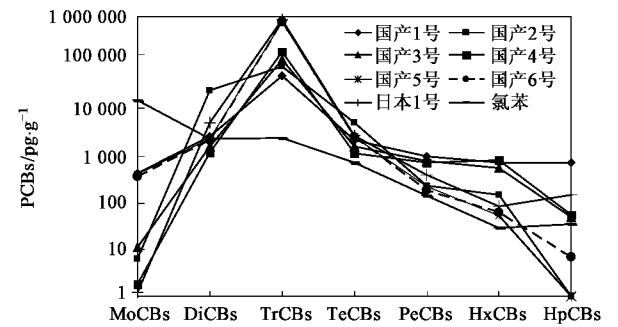


图 2 样品中 PCBs 的总含量
Fig.2 Total PCBs in the samples

作为对比,笔者采集了某日本公司的产品,发现也含有较高浓度的 PCBs,在日本 1 号样品中 PCBs 总量达到了 881 ng·g⁻¹. PCBs 副产物在中日 2 种工艺下都有较高浓度的生成,这说明 PCBs 副产物的产生在对二氯苯的生产过程中是一个比较普遍的现象,这也证实了 PCBs 主要是在对二氯苯合成的过程中生成的,与氯苯和氯气存在的条件有关.

2.4 因子分析

因子分析可以为探索各 PCBs 化合物之间的相

互关系提供信息.以样品分析结果中的 1~7 氯代每个氯代水平的多氯联苯总浓度和 17 个多氯联苯单体共 24 个指标作为特征变量,运用方差极大旋转方法对多氯联苯的含量特征进行主成分分析.

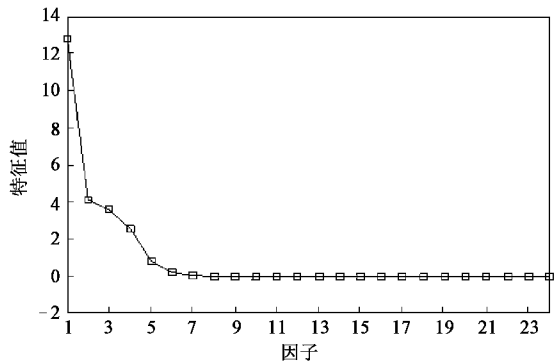


图 3 公共因子碎石图
Fig.3 Scree plot of factor analysis

图 3 给出了公共因子碎石图.前面 4 个因子变量的方差贡献率依次为 53.20%、17.17%、14.83% 和 10.63%,前 3 个因子变量的方差贡献率形成成分图(图 4).

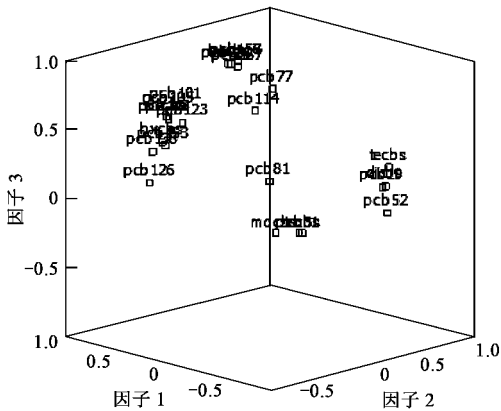


图 4 旋转因子空间成分
Fig.4 Component plot in rotated space

图 4 给出了因子的前 3 个因子的旋转因子空间成分图.结合因子转换矩阵,可以给出如下的因子含义.因子 1 包含了 PCB77、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB180、PeCBs、HxCBs、HeCBs 的信息;因子 2 包含了 PCB19、PCB52、DiCBs、TeCBs 的信息,而 PCB81、MoCBs 在因子 3 上有较高的载荷,PCB31 和 TrCBs 主要包含在因子 4 中.

3 讨论

根据对样品的检测结果,参考前人的研究结

果^[17,19],图 5 给出了多氯苯在氯气存在条件下生成多氯联苯的反应机制.

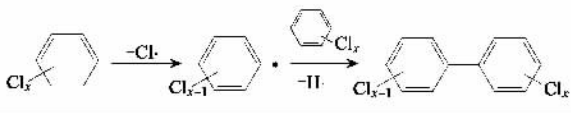


图 5 氯苯生成多氯联苯的反应机制
Fig.5 Formation mechanism of PCBs from chlorobenzenes

从图 5 中可以看出,在氯苯的氯化过程中,多氯苯脱去一个氯原子,生成了多氯苯自由基,该自由基和另外一个多氯苯分子反应生成了 PCBs.由于氯的定位作用,自由基一般优先进攻另外一个多氯苯分子中氯的邻对位.该反应机制在本检测中被证实.从图 2 中可以得知,在对二氯苯样品中,2 个对二氯苯分子发生缩合反应生成的 PCBs 以三氯取代为主^[20],而在一氯苯体系中生成的 PCBs 则以一氯取代为主.

对二氯苯的样品中,PCB31 是一种重要的多氯联苯化合物,占反应的主导性地位.其生成机制如图 6 所示,即一个对二氯苯脱去一个氯原子生成氯苯自由基,攻击另外一个对二氯苯,脱去一个氢,由此生成三氯取代的 PCBs(PCB31 即 2,4',5-PCB).由于反应体系中对二氯苯是含量最高的组分,所以在生成的 PCBs 副产物中也以 PCB31 为主.

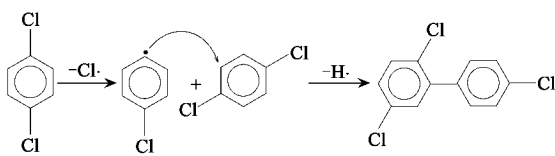


图 6 PCB31 的生成机制
Fig.6 Formation mechanism of PCB31

在对二氯苯生产的过程中,邻二氯苯、间二氯苯、1,2,4 三氯苯都是伴生的产品^[17].邻二氯苯、间二氯苯发生缩合反应可以生成 PCB19 (2,2',6-PCB),如图 7 所示.

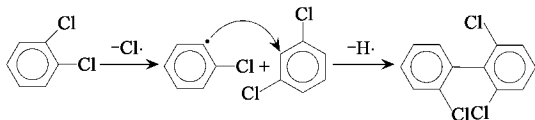


图 7 PCB19 的生成机制
Fig.7 Formation mechanism of PCB19

由于在本反应过程中邻二氯苯和间二氯苯的含量低于对二氯苯,故 PCB19 杂质含量相对较少.

以 1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)为反应物,通过和

其它的氯苯类化合物缩合,可以生成多种 PCB 单体,如图 8 所示.

从图 8 可以看出,2 个 1,2,4 三氯苯分子发生缩合反应,可以生成 PCB101 和 PCB118,其中 PCB101

是 1,2,4 三氯苯分子首先在 2 位失去一个氯原子,而 PCB118 是在 4 位失去一个氯原子,由于 2 位和 4 位反应活性比较类似,故 PCB101 和 PCB118 的含量也比较近似,这从检测结果也得到了证实.

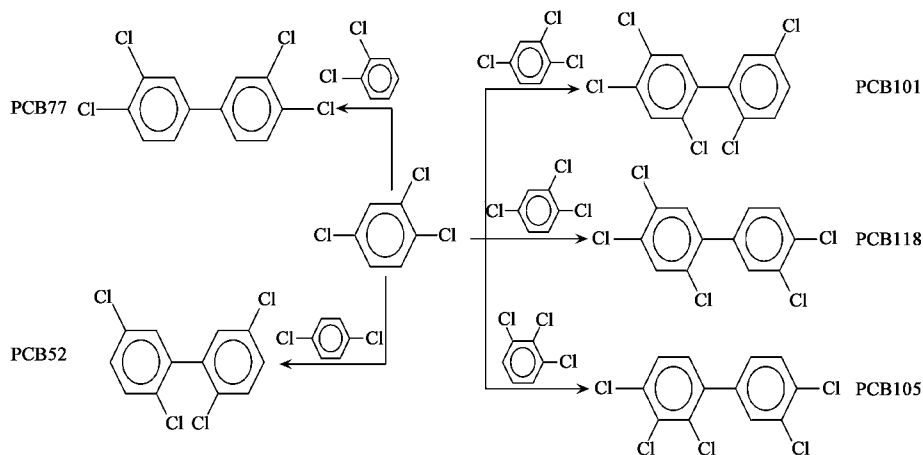


图 8 以 1,2,4-三氯苯为反应物所生成的 PCBs 单体情况

Fig.8 Formation mechanism of other PCBs from 1,2,4-TCB

1,2,4 三氯苯和 1,2,3 三氯苯缩合后生成 PCB105,123 三氯苯含量在体系中含量少于 124 三氯苯,故 PCB105 含量也比 PCB101 和 PCB118 少.

1,2,4 三氯苯、对二氯苯都是氯苯生成过程中生成的主要化合物,故二者反应合成的 52 也较多. 1,2,4 三氯苯和邻二氯苯发生缩合反应,则生成 PCB77 杂质.

4 结论

(1)对国内某化工企业对二氯苯生产线的对二氯苯样品的检测发现,PCBs 副产物含量很高,最高达到了 $781 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,以此估算,我国年产 $2.2 \times 10^4 \text{ t}$ 对二氯苯,通过产品排放的 PCBs 可达到 17 kg.同时日本某企业样品中 PCBs 总量也高达 $881 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 PCBs 的产生在对二氯苯的生产过程中是一个比较普遍的现象.

(2)对二氯苯样品中 PCB31 是主要的 PCBs 单体,最高占到了 PCBs 总量的 98.5%. 对二氯苯样品中都是 TrCBs 含量最高,其次是 TeCBs 和 DiCBs 以及 PeCBs,而氯苯样品中 MoCBs 含量最高,这种结果的出现是由 PCBs 副产物的合成过程决定的.

(3)PCBs 各单体的合成主要受到 2 个因素的影响,一个影响因素为氯对苯环的定位影响因素,反应优先在氯的邻、对位发生反应,间位反应产物相比很少.另一个影响因素则为合成该 PCBs 单体的 2 种多

氯苯在体系中的浓度,参加反应的多氯苯在体系中浓度越高,生成的 PCBs 杂质也越高.在反应系统中对二氯苯的含量大于邻、间和 1,2,4-三氯苯,这些规律得到了样品检测结果的证实.

参考文献:

- [1] 冯翊. 对二氯苯综述[J]. 氯碱工业, 1997, 10: 19-21.
- [2] Byron E B, Lesa L A, Sean M H. A mechanism-based cancer risk assessment for 1,4-dichlorobenzene[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2007, 49: 138-148.
- [3] 孟翠敏. 对二氯苯的生产技术及应用前景[J]. 中国氯碱, 2006, 6: 14-16.
- [4] 王相承. 催化氯化合成对二氯苯的研究[J]. 化学世界, 2000, 4: 178-180.
- [5] Takasuga T, Inoue T, Ishida T, *et al.* Determination of the composition of the commercial PCBs, Kanechlor, Clophen, Aroclor, Chlorofen, and Sovol, by HRGC-HRMS [J]. Organohalogen Compounds, 1996, 27: 391-396.
- [6] Davis J A, Hetzel F, Oram J J, *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay[J]. Environmental Research, 2007, 105: 67-86.
- [7] Merivirta L, Kivisaari M, Berg S, *et al.* Accumulation of PCBs and organochlorine pesticides in river-caught European river Lamprey (Lampetra fluviatilis) in Finland[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2006, 76: 497-504.
- [8] Toan V D, Thao V D, Walder J, *et al.* Level and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soils from Hanoi, Vietnam[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 78: 211-216.
- [9] Xing Y, Lu Y L, Richard W D, *et al.* A spatial temporal

- assessment of pollution from PCBs in China[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 731-739.
- [10] Xhrouet C, De Pauw E. Formation of PCDD/Fs in the Sintering Process: Influence of the Raw Materials[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 4222-4226.
- [11] Lemieux P M, Lee C W, Ryan J V, *et al*. Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems[J]. *Waste Management*, 2001, **21**: 419-425.
- [12] Kawamoto K, Mabuchi K. Formation characteristics of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar PCBs in fly ash from a gasification-melting process of municipal solid waste[J]. *Mater Cycles Waste Manag*, 2001, **3**: 38-47.
- [13] 吴永宁, 江桂彬. 重要有机污染物痕量于超痕量检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 162.
- [14] Roy-Perreault A, Kueper B H, Rawson J. Formation and stability of polychlorinated biphenyl Pickering emulsions [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2005, **77**: 17-39.
- [15] Bozlaker A, Odabasi M, Muezzinoglu A. Dry deposition and soil-air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(3): 784-793.
- [16] Liu P Y, Zheng M H, Zhang B, *et al*. Mechanism of PCBs formation from the pyrolysis of chlorobenzenes[J]. *Chemosphere*, 2001, **43**: 783-785.
- [17] Liu W B, Zheng M H, Wang D S, *et al*. Formation of PCDD/Fs and PCBs in the process of production of 1, 4-dichlorobenzene [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 1317-1323.
- [18] GB/T 5009.190-2006. 食品中指示性多氯联苯含量的测定[S].
- [19] Evans C S, Dellinger B. Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature pyrolysis of 2-chlorophenol [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, **37**(7): 1325-1330.
- [20] Liu W B, Zheng M H, Xing Y, *et al*. Levels of polychlorinated biphenyls in 1, 4-dichlorobenzene mothballs [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(1): 113-114.